ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ВНОСИМЫХ РЕЗИНОВЫМИ УПЛОТНИТЕЛЯМИ, В ОЧИЩАЕМЫЙ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ АРСИН

А.А. Зайков, С.М. Зырянов, Ю.А. Кулинич, И.И. Пульников, Г.М. Скорынин, В.А. Власов*

ФГУП ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск Красноярского края
*Томский политехнический университет

В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина от примесей в очищаемом продукте была обнаружена сера. Оценка количественного содержания серы в чистом арсине дала величину ~10^{-4} мас. %. Установлено, что источниками появления серы являются резиновые уплотнители, входящие в комплектацию газовых центрифуг, изготовленные из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением серной вулканизации. При использовании резиновых уплотнителей из резины, изготовленной на основе фторкаучуков, не подвергающейся серной вулканизации, можно обеспечить содержания серы в чистом продукте менее 10^{-5} мас. %.

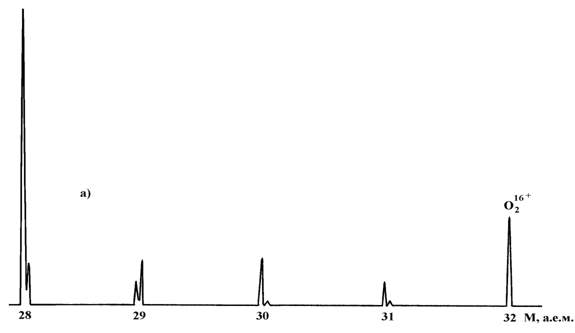
Одной из проблем глубокой очистки веществ на газовых центрифугах, как и большинства других методов получения высокочистых веществ, является загрязнение очищаемого вещества примесями, поступающими из конструкционных материалов технологического оборудования. В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина (AsH_3) [1] были установлены источники появления в очищаемом веществе фреона и толуола, содержание которых в чистом продукте может достигать ~10^{-4} %. Данная работа является продолжением исследований [1]. В ней мы более подробно исследуем влияние на процесс очистки арсина резиновых уплотнителей, входящих в комплектацию газовых центрифуг.

Очистка арсина проводилась на очистительной установке, состоящей из двух каскадов газовых центрифуг: «верхнего» и «нижнего». На «верхнем» каскаде происходила очистка арсина от «тяжелых» примесей (молекулярный вес больший, чем молекулярный вес арсина), на «нижнем» – от «легких» (молекулярный вес меньший, чем молекулярный вес арсина). Установка была укомплектована газовыми центрифугами, специально разработанными для получения высокочистых веществ и имеющими отдельную трассу для откачки продуктов газовыделения конструкционных материалов – систему откачки зароторного пространства.

Оперативный контроль содержания примесей в арсине осуществлялся с помощью масс-спектрометра МИ-1201В, для чего систематически проводилась запись масс-спектров потоков питания установки (П), тяжелой и легкой фракций «верхнего» каскада ($Т_1$, $Л_1$), тяжелой и легкой фракций «нижнего» каскада ($Т_2$, $Л_2$).

Анализ «легкой» части масс-спектров (компоненты с молекулярным весом меньшим молекулярного веса арсина) потоков П и $Т_2$ очистительной

установки (рис. 1) позволил установить в них следующие различия: во-первых, наличие в спектре потока П ионного пика с M=31 а.е.м., который был идентифицирован как соответствующий фосфину (PH_3), присутствующему в исходном арсине; во-вторых, наличие двойного ионного пика на M=32 а.е.м. в спектре потока T_2. По дефекту массы ионный пик со стороны «легких» масс на M=32 а.е.м в спектре потока T_2 был идентифицирован как соответствующий изотопу серы ^{32}S. Оценка количественного содержания серы в чистом арсине дала величину ~10^{-4} мас. %. Других соединений серы на уровне чувствительности масс-спектрометра ($10^{-4}...10^{-5}$ %) в очищенном продукте в диапазоне молекулярных масс от 10 до 200 а.е.м. обнаружено не было.



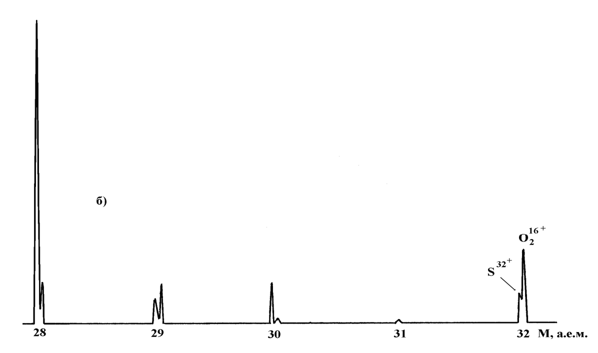


Рис. 1. *Масс-спектры потоков очистительной установки: а) П, б) T_2*

Таким образом, из масс-спектров, рис. 1, видно, что в процессе очистки арсин освобождается от примесей, имеющихся в питании (PH_3), но в тоже время происходит его загрязнение серой.

Сера является лимитирующим элементом для арсина, используемого в твердотельной микроэлектронике. Ее содержание в чистом продукте не должно превышать 10^{-5} мас. %. Следовательно, необходимо было определить источник выделения серы и найти способ снижения ее содержания в чистом арсине хотя бы на порядок.

Наиболее вероятными источниками загрязнения арсина серой являются резинотехнические изделия, используемые в газовых центрифугах в качестве уплотнителей. Из всех конструкционных материалов именно они содержат в своем составе наибольшее количество серы.

Для проверки данного предположения было исследовано, в условиях близких к условиям в очистительной установке, взаимодействие с арсином образцов двух типов резиновых уплотнителей: изготовленных на основе бутадиен-нитрильных каучуков (резина ИРП-9024) и изготовленных на основе фторкаучуков (резина ИРП-1345). В комплектацию газовых центрифуг очистительной установки входили резиновые уплотнители, изготовленные из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Уплотнители, изготовленные на основе фторкаучуков, в основном, используются в газовых центрифугах, предназначенных для работы с химически активными соединениями. В качестве образцов резины использовали стандартные прокладки из газовых центрифуг. Перед началом опытов образцы взвешивали и помещали в герметичную емкость, которую вакуумировали и заполняли арсином. Образцы выдерживали в среде арсина в течение суток, затем через определенные промежутки времени записывали масс-спектры. После извлечения из емкости образцы резины повторно взвешивали.

Результаты взвешивания образцов резины до и после взаимодействия с арсином приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. *Результаты взвешивания образцов из резины ИРП-9024 до и после взаимодействия с арсином в течение 5 сут.*

№ п/п	Вес образцов, мг		Изменение веса, ΔG, мг	$\frac{\Delta G}{G_1} \cdot 100$, %
	До опыта, G_1	После опыта, G_2		
1	406,7	407,4	0,7	0,17
2	534,8	535,5	0,8	0,15
3	1345,1	1346,2	1,1	0,08
4	1817,0	1818,3	1,3	0,07
5	5736,4	5738,8	2,4	0,04

Таблица 2. *Результаты взвешивания образцов из резины ИРП-1345 до и после взаимодействия с арсином в течение 9 сут.*

№ п/п	Вес образцов, мг		Изменение веса, ΔG, мг	$\frac{\Delta G}{G_1} \cdot 100$, %
	До опыта, G_1	После опыта, G_2		
1	2992,2	2992,0	0	0
2	2876,6	2876,4	0,2	0,007
3	3039,0	3038,6	0,1	0,002
4	2912,8	2912,8	0	0

Из табл. 1 видно, что ожидаемого снижения веса образцов из резины ИРП-9024 после взаимодействия с арсином не произошло, напротив, их вес, за счет сорбции арсина на поверхности, увеличился на 0,04...0,17 %. Вес образцов из резины ИРП-1345 после взаимодействия с арсином (табл. 2) практически не изменился.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации серы в арсине от времени контакта с образцами из различных типов резины.

Полученные результаты (рис. 2) наглядно свидетельствуют, что резиновые уплотнители очистительной установки (ИРП-9024), действительно, являются основными источниками загрязнения ар-

сина серой: уже через сутки после заполнения емкости с образцами арсином концентрация серы в арсине составила $2{,}1\cdot10^{-4}$ мас. % и, в дальнейшем, увеличивалась, достигнув через 5 сут. $\sim10^{-3}$ мас. %. Для резины ИРП-1345 концентрация серы в арсине росла только в первые 48 ч, после чего вышла на порог «насыщения» и практически не изменялась с течением времени.

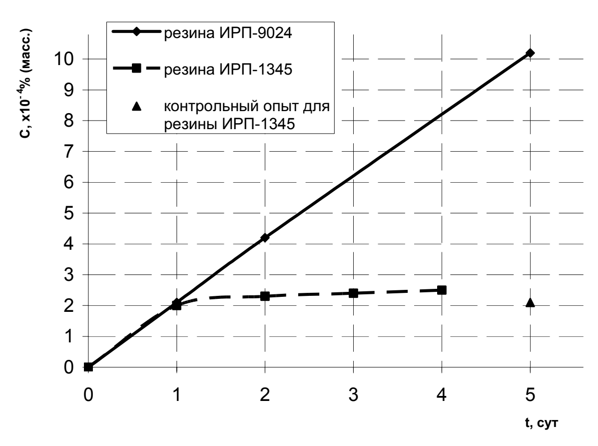


Рис. 2. *Зависимость концентрации серы в арсине от времени контакта с образцами резины*

С резиной ИРП-1345 был проведен дополнительный опыт. Емкость с образцами резины была откачена до давления менее 10 Па, затем снова заполнена арсином. После выдержки в течение 5 сут. была определена концентрация серы в арсине. Ее величина составила $2{,}1\cdot10^{-4}$ мас. %. Таким образом, очевидно, что из исследуемых образцов резины образцы из резины ИРП-1345 значительно меньше загрязняют арсин серой. Все это очень хорошо согласуются с тем фактом, что резина на основе бутадиен-нитрильных каучуков, в отличие от резины на основе фторкаучуков, с целью придания ей необходимых эксплуатационных свойств, при изготовлении проходит серную вулканизацию (нагрев с элементарной серой при температуре 140...160 °С) [2, 3]. Это существенно повышает в ней содержание серы.

Таким образом, установлено, что в процессе очистки арсина на газовых центрифугах резиновые уплотнители могут загрязнять очищаемый продукт серой. Чтобы обеспечить содержание серы в высокочистом арсине менее 10^{-5} мас. % необходимо исключить использование в конструкции газовых центрифуг деталей, изготовленных из резины, подвергающейся серной вулканизации. Одним из вариантов полноценной замены могут быть уплотнители, изготовленные на основе фторкаучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А. Определение содержания газообразных примесей в высокочистом арсине при его очистке на газовых центрифугах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 81–85.
2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
3. Гофман В. Вулканизация и вулканизующие агенты. – М.: Химия, 1968. – 464 с.

Поступила 18.07.2006 г.

УДК 622.648.24